

*Università degli studi di Napoli “Federico II”*

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione  
Industriale



*Corso di Laurea Triennale in “Ingegneria per  
l’ambiente ed il territorio”*

*Anno accademico 2016/2017*

**Rimozione di arseniati e cromati da acque  
mediante processi di scambio anionico con  
phillipsite modificata con CTAB e CTAC**

**Relatore:**

**Prof. Ing. Bruno De Gennaro**

**Candidato: Francesco Piccolo N49/218**

**Correlatori:**

**Dott. Ing. Antonio Peluso**

**Dott. Ing. Barbara Galzerano**

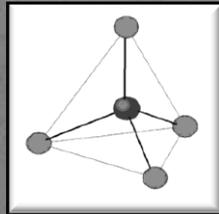
# Obiettivo del lavoro

- Studio della rimozione di arseniati e cromati da acque mediante l'utilizzo di zeoliti modificate superficialmente con tensioattivo (SMZ), nello specifico phillipsite
- Fornire un quadro generale dello stato di avanzamento delle sperimentazioni effettuate per valutare i campi di applicazione di questi materiali

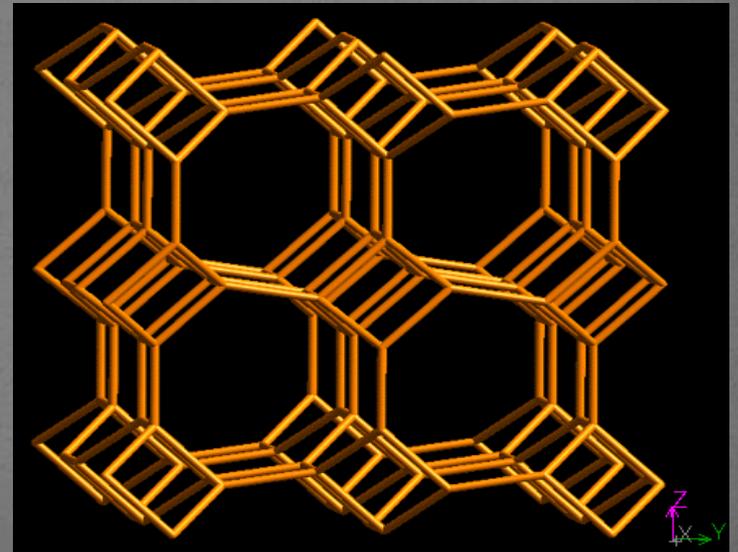
# Zeoliti

Le zeoliti sono alluminosilicati idrati di metalli alcalini e alcalinoterrosi organizzati secondo strutture cristalline tridimensionali

Per questo vengono impiegate nel campo del risanamento ambientale e nel trattamento delle acque.



T= specie tetraedrica Si, Al, ecc.



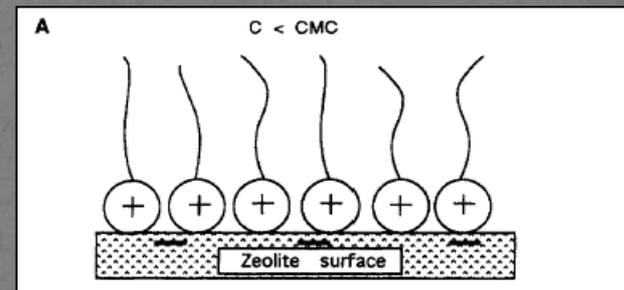
Struttura phillipsite

# Zeoliti modificate superficialmente (SMZ)

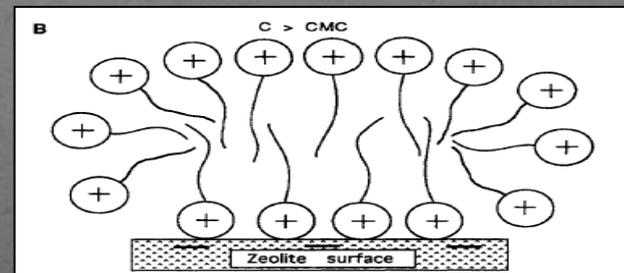
- L'utilizzo delle zeoliti come scambiatori di ioni è soggetto a delle limitazioni come la stabilità e l'efficacia di rimozione di alcune specie ioniche
- Per superare tali limitazioni vengono modificate superficialmente con dei tensioattivi per invertire la carica superficiale del framework

Il processo di interazione superficiale tra la zeolite ed il tensioattivo avviene attraverso due meccanismi consecutivi:

1) Scambio ionico superficiale:

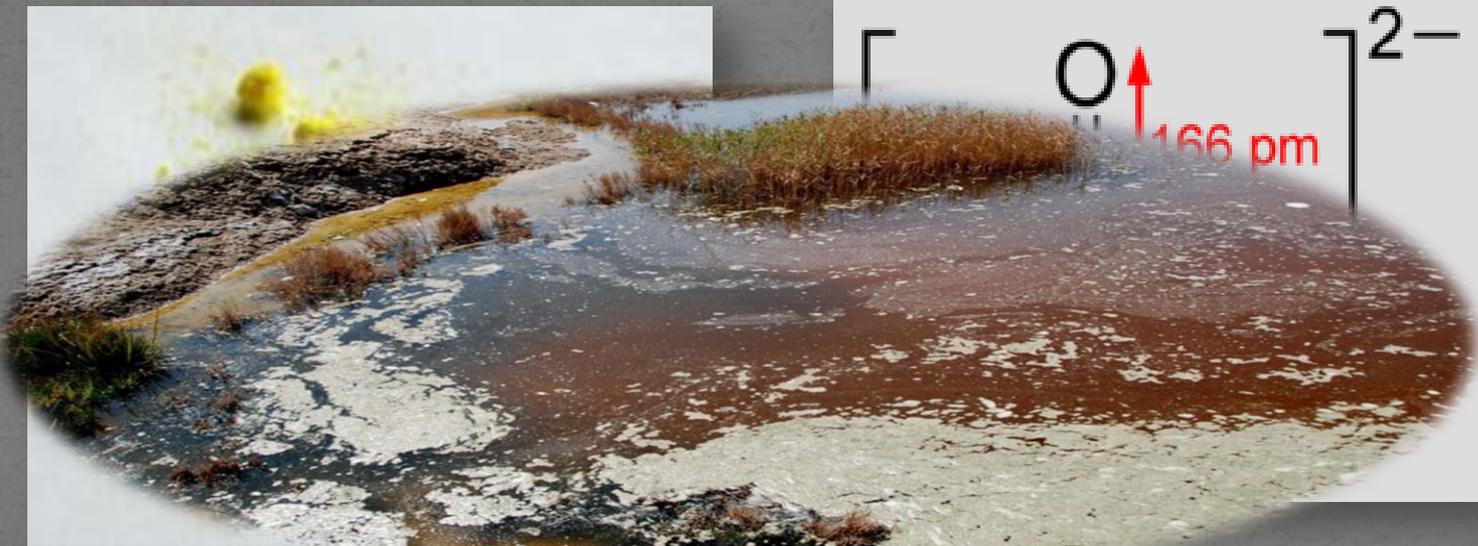


2) Formazione di un doppio strato:



# Il Cromato $[\text{CrO}_4]^{2-}$

- Il cromo esavalente è considerato uno dei più importanti e pericolosi contaminanti ambientali. È tossico, mutageno e cancerogeno per l'uomo e grazie all'elevata solubilità in acqua, quando raggiunge la falda si sposta facilmente creando estesi piume di contaminazione. Il cromato è uno dei metalli pesanti più utilizzati in ambito industriale ed è impiegato in vari settori (metallurgico, chimico, tessile, ecc.).



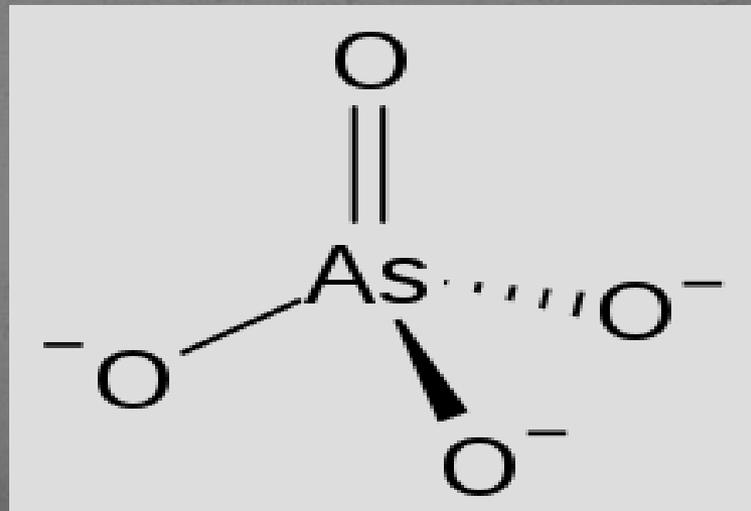
Polvere di cromato di potassio

# L'arseniato $[\text{AsO}_4]^{3-}$

*L'arseniato è uno ione di arsenico con formula  $\text{AsO}_4^{3-}$ .*

*Esso ha numero di ossidazione +5*

*I composti dell'arsenico hanno trovato un largo impiego come pesticidi. Vengono ancora impiegati in alcune parti del mondo e continuano, quindi, a rappresentare un serio problema ambientale.*



# Caratterizzazione del materiale

## Tufo giallo napoletano (NYT)

### Analisi chimica

Si/Al pari a 2.38

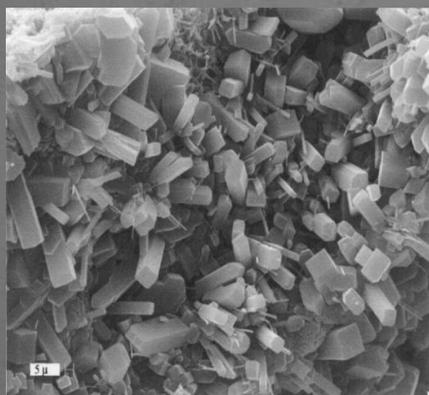
Ossido	%
SiO <sub>2</sub>	52.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20
MgO	0.20
CaO	2.35
Na <sub>2</sub> O	3.30
K <sub>2</sub> O	7.54
H <sub>2</sub> O	15.73

CEC 2.03 meq/g

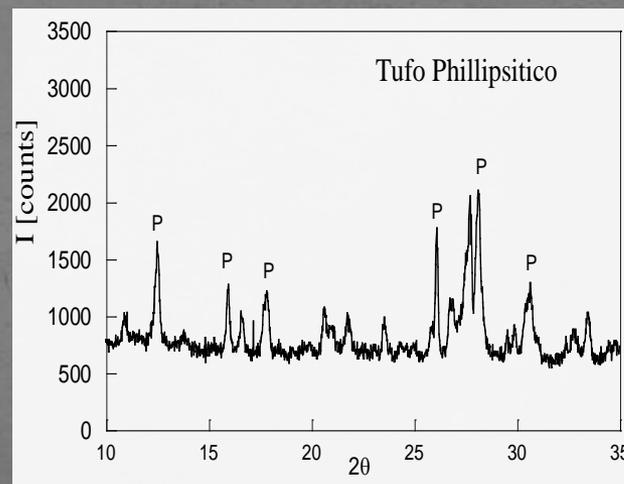
ECEC 115 meq/kg

### Analisi mineralogica

Minerale	%
Phillipsite	44
Chabasite	4
Analcime	10
Feldespati	32
Quarzo	-
Smectite	11



Micrografia  
elettronica a  
scansione



ANALISI MICROPOROSIMETRICA 28.8 cm<sup>2</sup> / gr

# Materiali e metodi

## *Preparazione del campione PHI/SMZ*

Preparazione del campione zeolitico modificato superficialmente con CTAC e CTAB

Colonna:

diametro = 2,5 cm

altezza = 15 cm

100g di campione

ciclo di 3 giorni con cambio di soluzione di HDTMA ogni 12h



# Prove di laboratorio

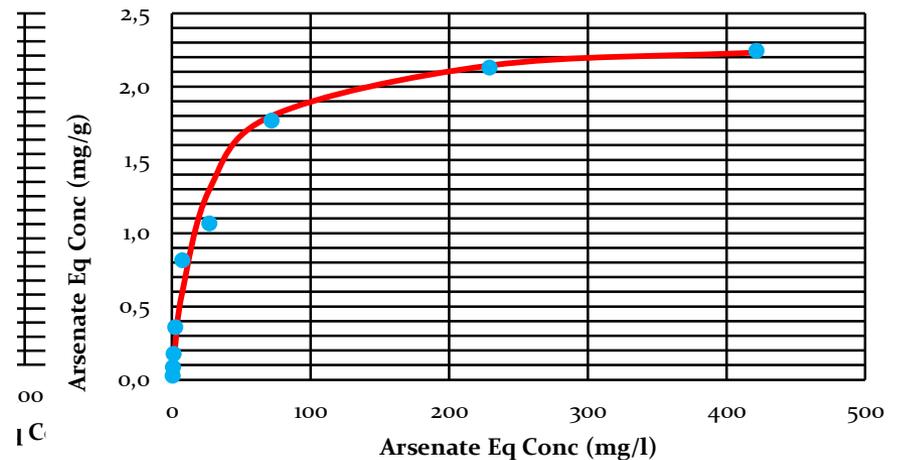
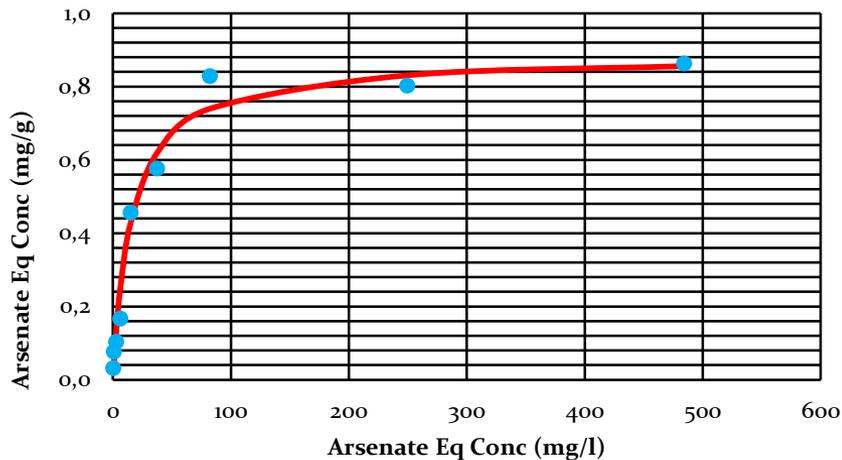
## *ISOTERME DI SCAMBIO*

$T=25^{\circ}\text{C}$  ed in continua agitazione, concentrazione dell'anione crescente in soluzione da 1 mg/l fino a 500 mg/l, nei confronti di cromato ed arseniato (es.:  $\text{Br}^{-} \leftrightarrow (\text{CrO}_4)^{3-}$  e  $\text{Br}^{-} \leftrightarrow (\text{AsO}_4)^{2-}$ ).  
Dopo 24 h i campioni sono stati centrifugati ed il liquido è stato analizzato (ICP).



# Prove di laboratorio

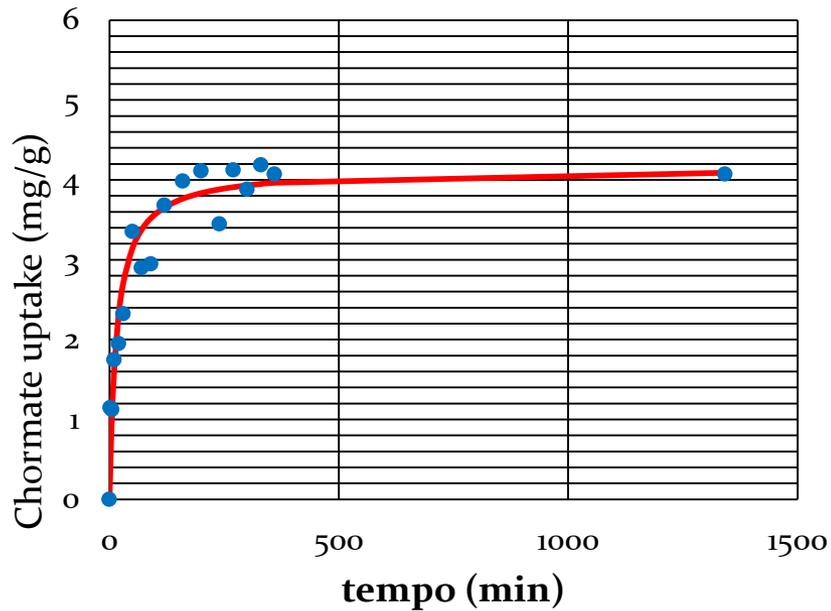
## Risultati delle prove termodinamiche dello scambio anionico



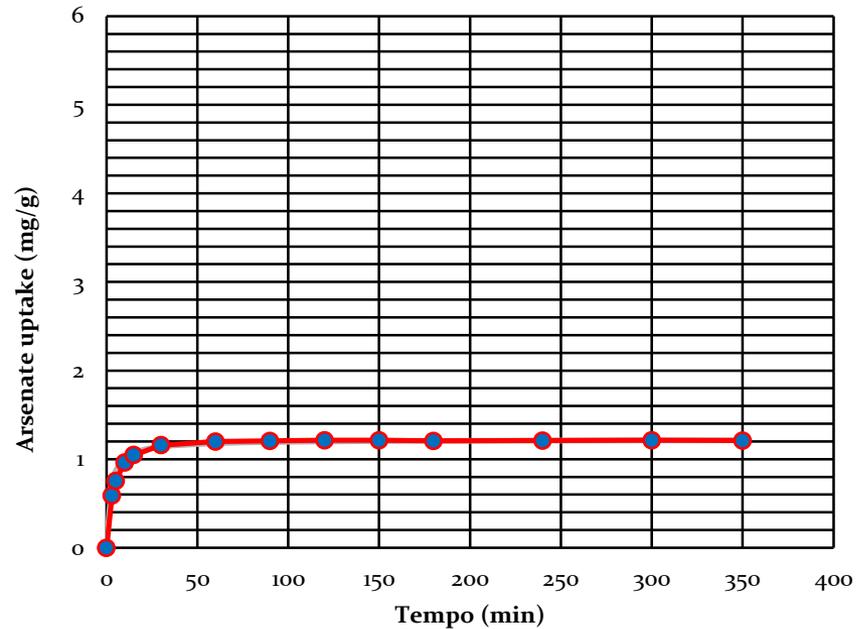
Confronto tra le isoterme di scambio di  $(\text{AsO}_4)^{3-}$  per  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  nella  $\text{HDTMA-Br}$  e  $\text{HDTMA-Cl}$  a  $T=25^\circ\text{C}$ . Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/g) in funzione della concentrazione di anione entrante nel liquido (mg/l) e l'equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l).  
 Dati sperimentali; Linea  $\equiv$  Modello pseudo di equilibrio.  
 HDTMA-Br, Pallini  $\equiv$  HDTMA-Cl.

# Prove di laboratorio

## *Risultati delle prove di scambio con arsenico e cromo*



*Cinetica scambio del cromato (mg/l) in funzione del tempo (min) su PHI/HDTMA-Cl. Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello dello pseudo primo ordine. Concentrazione iniziale 100 mg/l*



*Cinetica scambio dell'arseniato (mg/l) in funzione del tempo (min) su PHI/HDTMA-Cl. Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello dello pseudo primo ordine. Concentrazione Iniziale 100 mg/l*

# Modello pseudo primo ordine

Campione	a (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	b (min <sup>-1</sup> )	C max (mg g <sup>-1</sup> )
PHI/HDTMA-Cl + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,6004	0,0651	9,255
PHI/HDTMA-Cl + AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,5927	0,4856	1,220

*Parametri cinetici ricavati dal modello  
pseudo primo ordine*

$$C = \frac{at}{1 + bt}$$

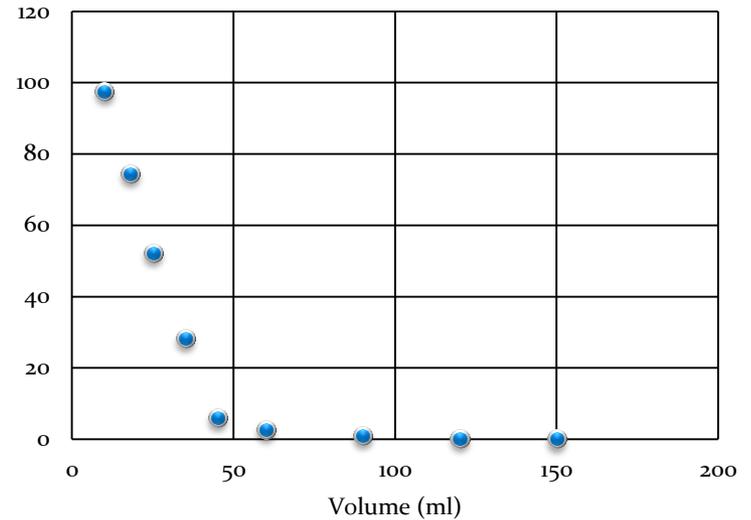
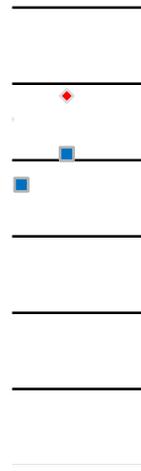
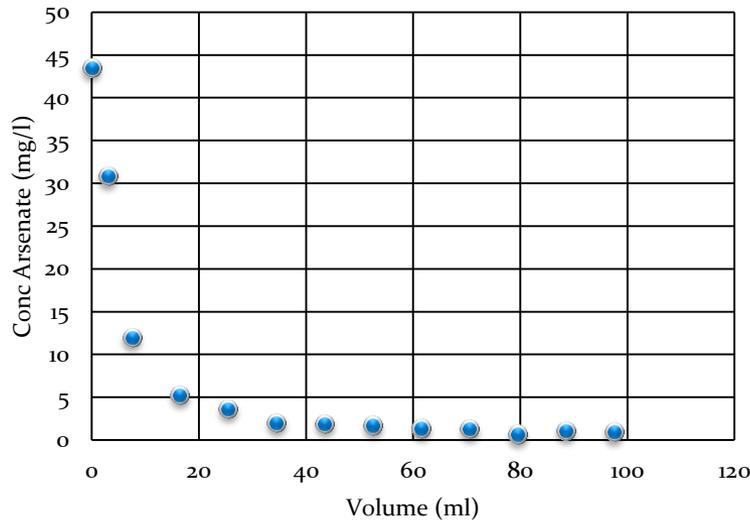
*C = concentrazione del catione entrante  
nel solido in funzione del tempo;*

*a, b = costanti;*

*t = tempo.*

# Prove di laboratorio

## PROVE DINAMICHE IN COLONNA dello scambio con As e Cr



Volume (m)

Volume (ml)

**GRANULOMETRIA SCELTA**  
 Curva di sfondamento del cromo ottenuta eluendo un letto di PHI/HDMTA-Cl con una soluzione di cromato, con una concentrazione normalizzata al valore massimo di eluzione di 120 mg/l, con una velocità di eluzione di 0,7 ml/min.  
 Curva di sfondamento dell'arsenico ottenuta eluendo un letto di PHI/HDMTA-Cl con una soluzione di arsenato, con una concentrazione normalizzata al valore massimo di eluzione di 50 mg/l, con una velocità di eluzione di 0,7 ml/min.  
 Confronto curve di sfondamento del cromo e dell'arsenico ottenute eluendo un letto di PHI/HDMTA-Cl con una soluzione contenente 80 mg/l di  $CrO_4^{2-}$  e 46 mg/l di  $AsO_4^{3-}$ , con una velocità di eluzione di 0,7 ml/min.  
 Curva di rigenerazione di un letto di PHI/HDMTA-Cl esaurito dopo eluzione di cromo, con una soluzione di NaCl contenente 0,5 M di  $NaCl$ , con una velocità di eluzione di 0,7 ml/min.  
 Curva blu velocità = 40 mg/l, curva rossa velocità = 80 mg/l, eluzione di cromo con velocità di 0,7 ml/min.

# Conclusioni

- ✓ *Buona modifica superficiale della SMZ-PHIL*
- ✓ *Struttura micellare più compatta grazie al controione bromo nelle prove termodinamiche*
- ✓ *Rimozione del cromato migliore rispetto a quella dell'arseniato tramite il confronto delle due specie anioniche (Br e Cl)*
- ✓ *Comportamento migliore per velocità di eluizione minore per le prove in colonna tra le curve di sfondamento di arseniati e cromati*
- ✓ *Rimozione del cromato minore rispetto all'arseniato nelle prove in colonna a parità di velocità*

*Grazie  
per  
l'attenzione*

